Korean Chem. Eng. Res., 55(5), 586-592 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.5.586
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

환경 친화형 하이솔리드 아크릴수지의 합성과 아크릴 우레탄 도료의 경화 특성

김진욱 · 이동찬 · 최중소†

광운대학교 화학공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
(2017년 4월 19일 접수, 2017년 4월 25일 채택)

Synthesis of Eco-Friendly High Solid Acrylic Resins and Curing Properties of Acrylic Urethane Resin Coatings

Jin-Wook Kim, Dong-Chan Lee and Joong-So Choi†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea
(Received 19 April 2017; accepted 25 April 2017)

요 약

본 연구에서는 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) 및 acetoacetoxyethyl methacrylate(AAEM) 단량체를 부가 중합시켜 고형분이 75%인 아크릴수지를 합성하였다. 이때, 아크릴수지의 유리전이온도(T_g)를 20, 30, 40 ºC로, 수산기가(OH value)를 60, 90, 120으로 변화시켰다. 그 결과, 아크릴수지의 점성도는 T_g와 수산기가가 증가할수록 증가하였다. 합성된 아크릴수지는 높은 가교밀도를 갖도록 설계되어 고탄력성과 고내구성을 유지하였다. 가교된 아크릴수지는 블록이소시아네이트(Desmodur BL-3175)와 경화 반응시켜 아크릴 우레탄 투명 도료를 제조하는데 사용되었다. 도료에 대하여 점성도, 접착성, 연필경도 및 60° 경면광택도 등의 측정을 통해 물리적 특성을 분석하였고, 아크릴 우레탄 투명 도료는 코일코팅용 상도 도료로서 적용되기 위하여 시편으로 제조되어 다양한 특성이 평가되었다. 제조된 도료는 접착력이 뛰어났고, 60° 경면광택도와 연필경도에서 우수한 특성을 나타내었으며, 환경 친화적이었다.

Abstract – In this study, acrylic resins with solids content of 75% were prepared by addition polymerization of n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) and acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) monomers. At this time, the glass transition temperature (T_g) of the acrylic resin was changed to 20, 30 and 40 ºC, and the hydroxyl value (OH value) was changed to 60, 90 and 120. As a result, the viscosity of acrylic resin increased with increasing T_g and hydroxyl (OH) value. The synthesized acrylic resin was designed to have a high crosslink density to maintain high elasticity and high durability. The crosslinked acrylic resin was used to prepare an acrylic urethane clear coating by curing reaction with a block isocyanate (Desmodur BL-3175). The physical properties of the clear paints were analyzed by measuring viscosity, adhesion, pencil hardness and 60° specular gloss. Acrylic urethane clear coatings were prepared as specimens and evaluated for various properties to be applied as top coatings for coil coating. The prepared coatings were excellent in adhesion, excellent in 60° specular gloss and pencil hardness, and eco-friendly.

Key words: High solids, Addition polymerization, Acrylic resins, Acetoacetoxy group, Block polyisocyanate, Acrylic urethane clear coatings

1. 서 론

도료는 소재 보호라는 측면에서 환경보존의 역할을 담당하고 있으나 도장 시 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds : VOC)의 휘발로 환경문제의 대상이 되어 있으며, VOC 중 광화합 스모그의 원인물질인 탄화수소계 용매의 20%가 도료에서 배출되는 것으로 알려져 있다. 게다가 VOC는 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NO_x)과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존농도를 증가시켜 스모그 현상을 야기시키는 유기화합물로 분류되고 있다[1].

Moon등[2]은 도료의 VOC 문제를 해결하고자 환경친화형 도료첨가제를 개발하였고, Lee등[3]은 수계 아크릴 접착제의 중합조건을 보고한 바 있다. 도료산업에서 환경문제에 대응하기 위하여 이러한 연구결과 뿐만 아니라 관심을 가져야 할 도료분야는 하이솔리드 도

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jschoi@kw.ac.kr
‡이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

료[4], 분체도료[5], UV-EB (ultraviolet-electron beam) 경화형 도료[6], 수계 도료[7,8] 등을 들 수 있다. 여기에서 하이솔리드 용매형 도료는 오늘날 자동차 도장을 비롯하여 코일 코팅[9], 금속가구, 대형기구, 그 외 여러 가지 금속제품 등에 광범위하게 사용되고 있다. 하이솔리드 도료의 최대 장점은 다른 도료에 비해 작업성이 우수하고 종래의 도장설비를 그대로 사용할 수 있다는 점[10,11]이나, 기술적으로는 하이솔리드를 유지하기 위한 점성도 조절에 따른 수지 분자량의 저하로 내후성 등의 도막물성 저하와 흐름성 등의 도막 외관성능의 저하를 극복해야 하는 여러 가지 기술적인 문제를 갖고 있다[12].

이러한 문제를 해소하기 위하여 아세토아세틸기가 관능성기로서 도입되고 있으며, 아세토아세틸기는 멜라민, 이소시아네이트, 아민 및 킬레이트 결합 등과 다양한 반응 메커니즘을 통해 열경화성 도료에 사용되어 질 수 있다. 아세토아세틸기를 함유하는 단량체의 합성은 Rector 등[13]에 의해 소개된 이후로 아크릴 단량체를 변성하는데 많이 사용되고 있으며, 아세토아세틸기를 도입한 아크릴수지는 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)로부터 제조되고, 중합체에 아세토아세틸기가 도입되면 사슬분리의 증가와 수소결합의 감소를 유발하여 용액의 점성도와 유리전이온도(T_g)가 감소하는 것과 동일한 효과를 나타낸다.

아크릴수지 도료는 속건성, 내오염성, 내식성, 내후성 등의 특징을 나타낸다[14]. 이러한 제반 장점 때문에 아크릴계 하이솔리드 도료의 개발에 관한 연구가 많이 시도되어 연구 성과도 다수 발표 되었다[15-18].

도료의 물성을 좌우하는 최대의 인자는 수지의 분자구조를 구성하는 골격 단량체의 조성, 관능기의 종류와 양이며, 중합조건에 따라 분자량 분포, 분자의 배열, 분기상태 등의 조정이 가능하다. 도료용으로 사용되는 수지는 거의 공중합체이므로, 도료용 아크릴수지의 성질은 그 수지를 구성하는 단량체의 구성비에 의해 결정된다. 하이솔리드화를 진행시키면 용매량이 감소되어 고농도로 되기 때문에 용액의 점성이 높게 되어 도장작업성에 문제가 된다. 한편 고농도에서 저점성도의 수지를 얻기 위해 분자량을 감소시켜야 하는데 분자량이 작을 경우에는 물리, 화학적 성능이 저하되기 때문에 적당한 분자량을 가져야 한다. 현재까지 하이솔리드 아크릴수지 도료를 제조하는데 이용되는 방법은 분자량 및 분자량분포도 저하, T_g 저하, 그라프트 중합에 의한 분자구조 중 분기의 도입, 용해력이 강한 용매의 선택 등을 사용한 수지의 합성, 다액형 도료로 제조, 분산형 수지의 사용, 도료배합 시 반응성 희석제, 커플링제[19] 및 분산제 등의 적절한 첨가제 배합 방법 등이 있으며, 이 중에서도 가장 큰 영향을 미치는 것은 수지의 합성이다.

본 연구에서는 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA) 및 acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) 단량체를 부가 중합시켜 4원공중합체인 아크릴수지를 합성하고자한다. 합성한 acetoacetoxyethyl기 도입 아크릴수지에 대하여 T_g와 수산기가(OH value)가 변화됨에 따라 점성도와 분자량 변화를 고찰하고자한다. 합성한 아크릴수지는 블록이소시아네이트와 경화반응되어 코일 코팅용 도료로서의 응용 가능성을 타진하기 위하여 각종 물성시험을 행하여 각각에 대하여 고찰하고자한다.

2. 실 험

2-1. 시약

아크릴수지의 주원료인 단량체로서 n-butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA)는 Aldrich Chemical사, acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM)는 Eastman사의 1급 시약을 각각 사용하였다. 개시제로 t-amyl peroxy 2-ethylhexanoate (APEH, 상품명 : Luperox 575)는 Elf-ato Chem사의 정제품을, 연쇄이동제인 2-mercaptoethanol (MCE)은 Yakuri Pure Chemical사의 1급 시약을, 용매인 methyl-n-amylketone (MAK)는 Tokyo Kasei Kogyo사의 1급 시약을 각각 사용하였다.

또한 경화제인 폴리이소시아네이트는 Bayer사의 블록이소시아네이트(Desmodur BL-3175, 75%, NCO 11.1%) 정제품을 사용하였고, 소포제는 BYK사의 Byk-066N, 경화촉매는 송원산업사 시약인 di-n-butyltindilaurate (DBTDL)를 각각 사용하였다. 도료용 용매로 DOWANOL PMA는 DOW사의 정제품을, Kocosol #100은 SK chemical사의 정제품을, DBE (dibasic ester)는 Dupont사의 정제품을 사용하였다.

2-2. 하이솔리드 아크릴수지 합성

하이솔리드 아크릴수지를 합성하기 위해, 수산기 단량체인 HPMA를 사용하여 수산기가를 60, 90, 120으로 하고, BA, MMA 단량체와 연질 단량체로 AAEM을 10% 사용하여 T_g를 20, 30, 40 ºC로 변화시키면서 반응온도 130℃로 하여 9종류의 하이솔리드 아크릴수지(고형분 75%)를 합성하였다.

합성한 각각의 하이솔리드 아크릴수지를 ARAA-6-20/30/40 3종류, ARAA-9-20/30/40 3종류, ARAA-12-20/30/40 3종류로 명명하였고, 대표적으로 ARAA-6-20에서 ARAA는 acetoacetoxy기를 함유한 아크릴 단량체, 6은 수산기가가 60, 20은 T_g가 20 ºC를 의미한다.

합성장치는 기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하 깔때기 및 질소기류관을 부착한 용량 1 L의 4구 플라스크로 구성되었고, 합성방법은 1 L 4구 플라스크에 유기용매인 MAK 33.3 g을 넣고 온도를 130 ºC (140 ºC)까지 올린 후 BA 52.30 g, MMA 23.79 g, HPMA 13.9 g, AAEM 10 g의 단량체 혼합액에 개시제 APEH 4 g과 연쇄이동제 MCE 4 g를 균일하게 혼합한 용액을 연동 미량펌프를 사용하여 4시간 동안 적하하였다. 이때의 교반속도는 200 rpm으로 하였으며, 적하 종료 후 온도를 140 ºC로 유지하여 2시간 동안 반응을 지속하였다. 숙성반응은 추가로 개시제 APEH 1 g을 30분간 투입한 후 1시간 30분 숙성반응을 시켰다. 얻어진 반응생성물을 용해시킨 후 노르말 헥산과 증류수의 용해도 차를 이용하여 정제하였으며, 40 ºC, 5 mmHg 하에서 감압 건조시켜 담황색 투명 액상인 아크릴수지를 얻었다. 나머지 8종의 하이솔리드 아크릴수지에 대하여 동일 방법으로 합성하였고, 부가중합에 따른 제반 반응조건과 전환율 등을 각각 Table 1에 함께 나타내었다.

2-3. 도료 배합 및 시편 제작

본 연구에서 합성한 9종류의 하이솔리드 아크릴수지를 이용하여 아크릴 우레탄 투명 도료를 제조하기 위하여 구성성분으로서 하이솔리드 아크릴수지, 경화제, 도료용매, 경화촉매, 소포제 등으로 하여 도료용매, 경화촉매, 소포제의 양을 고정시키고, 아크릴수지와 경화제의 양을 변화시켜가면서 투명 도료를 제조하였다.

투명 도료는 반복하여 제조되어 도료의 최적 구성성분 배합비를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 조성으로서 수산기 함유 아크릴수지에 소포제 및 경화촉매 등을 사용하고, 경화제는 블록 이소시아네이트를 사용하여 이소시아네이트와 수산기의 당량비(NCO/OH)를

1.2/1로 하고 불휘발분을 55 wt%로 제조하였다.

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따른 조건에 맞추어 제작되었다. 먼저 KS M ISO 1514 시험용 표준판넬 제작 방법에 따라 시편을 준비하고, SUS강판(#304)에 전처리 과정없이 3-roll full reverse 코팅기로 건조도막두께 10 μm으로 투명 도료를 도장하였고, 도장조건은 철판온도 230~235 ºC에서 약 40초 가열 건조시켰다.

2-4. 하이솔리드 아크릴수지의 물성 측정

본 연구에서 합성한 9종의 하이솔리드 아크릴수지에 대하여 구조분석, 분자량 및 분자량분포, 점성도, 고형분 등의 물성측정이 이루어졌으며, 각각에 대한 상세한 방법은 다음과 같았다.

적외선 분광분석은 합성한 아크릴수지 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 건조시킨 후, 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형)을 사용하여 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$/TMS를 사용하여 JEOL사 (JNM-AL400형) FT(^{1}H)-NMR System으로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포분석은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 농도 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25 ºC에서 용매인 THF의 유속을 1.0 ml/min로 하여 측정하였다. 점성도 측정은 25 ºC 항온수조에서 시료를 30 min 동안 유지시킨 후 회전형 점도계(Brookfield viscometer LVF, USA)를 이용하여 spindle No. 4, 60 rpm으로 측정하였다. 고형분 측정은 KS M ISO 3251의 도료, 바니시 및 도료와 바니시 결합제의 불휘발분 함량측정법에 따라 합성한 아크릴수지 시료 1 g을 105±2 ºC 항온건조기에 3시간 방치하여 무게변화가 없을 때까지 휘발성분을 충분히 건조시킨 후 시료의 무게를 측정하였다.

2-5. 도료의 물성 측정

본 연구에서 합성한 9종의 하이솔리드 아크릴수지를 이용하여 제조한 투명도료에 대하여 도료 점성도, 경도, 60° 경면광택도, 접착성, 내용매성, 굴곡성, 내충격성 등의 항목에 대하여 물성이 측정되었고, 각각에 대한 상세한 방법은 다음과 같았다.

도료의 점성도는 ASTM D 4212에 따라 stainless steel dip viscosity cup No. 2 (volume : 44 cm^3, orifice diameter : 2.74)를 사용하여 점성도를 측정하였다. 경도 측정은 KS M ISO 15184의 연필시험기에 의한 필름강도 측정법에 따라 유리판에 시편을 제작한 후, 시험방법은 코팅한 시편도막에 연필의 종류별(B, HB, F, H, 2H, 3H)로 45° 각도로 하여 그어 보았을 때 긁힘이 나는 정도를 조사하는 시험방법으로서 평가방법은 육안으로 하였다. 60°경면광택도 측정은 KS M ISO 2813에 따른 비금속 도료도막의 20°, 60°, 85° 경면광택도 측정법에 따라 광원으로부터 입사각 60°, 수광각 60°로 하여 시험판을 측정하는데, 시험판 내의 측정지점을 바꾸어 5번 측정하고 그 평균값을 취하였다. 접착성 시험은 KS M ISO 2409의 도료의 밀착성 시험방법에 따라 시편의 위를 간격이 1 mm가 되도록 가로, 세로로 6줄을 긋고 그 위에 셀로판 접착테이프를 붙인 다음 떼어 보아서 도막 위에 25조각의 분리된 코팅면 중 남아있는 조각의 상태에 따라 0에서 5의 숫자로 접착성을 평가하였다. 여기에서 0은 박리가 전혀 없는 것을, 5는 완전 박리된 것을 나타낸다. 내용매성 시험은 ASTM D 4752의 MEK double rubs 시험방법에 따라 MEK (methyl ethyl ketone)를 헝겊에 충분히 묻힌 다음, 도막에 눌러 문지르는 회수에 따라 도막이 벗겨지는 것을 외관으로 관찰하였다. 굴곡성 시험은 KS M ISO 1519의 도료의 굴곡성 시험방법에 따라 측정하였는데, 지름 2 mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific Co., Conical형) 위에 시험판의 중간지점이 오도록 올려놓고 1~2초 동안에 180°로 굴곡한 후 10배율의 확대 렌즈로 도막의 꺾인 부분의 균열상태를 밝은 곳에서 육안으로 조사하였다. 내충격성 시험은 KS M ISO 6272-2의 빠른 손상(충격저항성) 시험방법에 따라 지름 1/2 inch의 압흔기를 사용하여 측정하였는데, 일본 Ureshima Seisakusho Ltd., Dupont Impact Tester (552형)로 건조된 도막위를 500 g의 분동을 50 cm에서 떨어뜨려 도막이 떨어진 부분의 표면상태를 육안으로 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

아크릴수지 합성에 사용되는 아크릴 단량체는 아크릴레이트와 메타크릴레이트로 구성되었는바, 아크릴레이트는 탄소수가 많아짐에 따라 유연성은 증가하지만 도막의 경도, 내오염성이 떨어지는 경향이 있고, 메타크릴레이트는 같은 탄소수에서 아크릴레이트에 비해 T_g가 높아 도막의 경도, 내열성, 내약품성, 내후성 등은 좋으나 경도가 높아 가소성이 나쁘게 되는 서로 상반되는 성질이 있다. 따라서 본 연구에서는 기능성도료를 개발하기 위하여 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 최적으로 블렌드하여 최고의 물성을 나타내도록 아크릴수지의 합성을 설계하였다.

본 실험에서 합성된 아크릴수지는 코일코팅 상도 도막으로 사용하기 위한 것으로서 적합한 경도와 내스크래치성을 유지하여야 한다. 이를 고려하여 T_g를 Fox Johnston equation[20]에 의한 이론값으로 20, 30, 40 ºC로 하고 HPMA를 사용하여 수산기가를 60, 90, 120으로 조정하였고, Table 1에 부가중합에 따른 제반 반응조건과 전환율 등을 각각 나타내었다.

3-1. 하이솔리드 아크릴수지의 합성 확인

본 연구에서 합성한 수지의 확인은 Table 1에 나타낸 바와 같이 합성된 9종류의 하이솔리드 아크릴수지의 합성확인은 FT-IR 및 ^{1}H-NMR의 분석으로 이루어졌으며, 대표적으로 Table 1의 합성된 ARAA-6-20에 대한 분석결과를 Table 2에 나타내었고, 이를 도식적으로 고찰하기 위하여 Fig. 1, 2에 도시하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, FT-IR 스펙트럼에서, 1727 cm^{-1}에 C=O 신축진동, 1152 cm^{-1}에 C-O 신축진동의 흡수대가 나타나 구조 속에 에스테르결합이 존재함을 알았고, 3510 cm^{-1}에 OH기의 신축진동, 1073 cm^{-1}에 제 1차 알코올의 신축진동 흡수[21]가 각각 나타나는 것으로 미루어 수산기도 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이, ARAA-6-20에 대한 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 1.0 ppm에서 CH_3-C, 1.4 ppm에 -CH_2-C, 1.6 ppm에 C-CH_2-C, 1.8, 2.0 ppm에 R-OH의 수소결합의 변환, 2.7 ppm에 C-CH_2-CO-, 3.6 ppm에 C-CH_2-O-, 3.8, 4.0, 4.1 ppm에 C-CH_2-OCO-의 양성자 흡수 피크가 각각 나타나 ARAA-6-20의 구조확인이 가능하였다.

한편, 나머지 ARAA-6-30/40, ARAA-9-20/30/40, ARAA-12-20/30/40에 대해서도 동일한 방법으로 분석한 결과, 동일한 결과를 얻었다.

Table 1. Polymerization conditions and physical properties for synthesized acrylic resins

Sample	Monomer (g)				Solvent (g)	Initiator (g)	Chain transfer (g)	Rection condition		T_g (°C)	Viscosity (cP)	Molecular Weight (Mn)	Dispersity (Mw/Mn)	Non-volatile (%)
	[b]MMA	[c]BA	[d]HPMA	[e]AAEM	[f]MAK	[g]APEH	[h]MCE	Temp (°C)	Times (hr)					
[a]ARAA-6-20	23.79	52.30	13.9	10	33.3	5	4	130	8	20	3,700	3,830	1.4	75.10
[a]ARAA-6-30	17.93	58.13	13.9	10	33.3	5	4	130	8	30	7,400	4,150	1.5	74.80
[a]ARAA-6-40	12.44	63.66	13.9	10	33.3	5	4	130	8	40	8,500	4,490	1.6	74.70
[a]ARAA-9-20	19.76	49.38	20.86	10	33.3	5	4	130	8	20	5,800	3,940	1.4	75.30
[a]ARAA-9-30	13.09	55.25	20.86	10	33.3	5	4	130	8	30	7,000	4,260	1.5	74.80
[a]ARAA-9-40	8.41	60.74	20.86	10	33.3	5	4	130	8	40	12,000	4,500	1.6	74.70
[a]ARAA-12-20	15.73	46.46	27.81	10	33.3	5	4	130	8	20	7,200	4,140	1.5	75.10
[a]ARAA-12-30	9.86	52.33	27.81	10	33.3	5	4	130	8	30	9,500	4,410	1.6	74.80
[a]ARAA-12-40	4.37	57.82	27.81	10	33.3	5	4	130	8	40	16,000	5,590	1.8	74.90

[a]ARAA : acrylic resin containing acetoacetoxy group
[b]MMA : methyl methacrylate
[c]BA : n-butyl methacrylate
[d]HPMA : 2-hydroxypropyl methacrylate
[e]AAEM : acetoacetoxyethyl methacrylate
[f]MAK : methyl-n-amylketone
[g]APEH : t-amyl peroxy 2-ethylhexanoate
[h]MCE : 2-mercaptoethanol

Table 2. FT-IR and ^{1}H-NMR chemical shifts of syntheic ARAA-6-20

Product	FT-IR (NaCl, cm^{-1})	^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$, δ in ppm)
acrylic resin containing acetoacetoxy group	3,510 : O-H 1,727 : C=O 1,152 : C-O 1,073 : OH of pri-alcohol	1.0 : CH_3-C 1.4 : -CH_2-C 1.6 : C-CH_2-C 1.8, 2.0 : R-OH 2.7 : C-CH_2-CO- 3.6 : C-CH_2-O- 3.8, 4.0, 4.1 : C-CH_2-OCO-

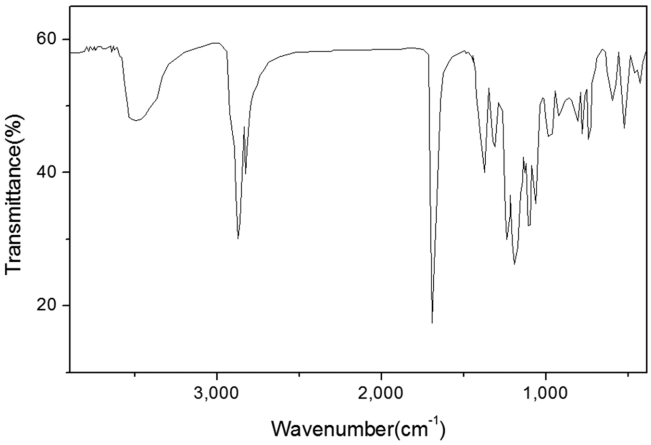

Fig. 1. FT-IR spectrum of synthesized ARAA-6-20.

3-2. 하이솔리드 아크릴수지의 분자량 변화

하이솔리드 아크릴수지의 분자량 변화를 T_g 및 수산기가를 변화시켜가며 고찰하였다.

Table 1로 부터 T_g 20℃의 동일한 조건에서 수산기가가 60, 90, 120으로 변화되어 감에 따라 아크릴수지의 점성도는 각각에 대하여 3,700, 5,800, 7,200으로 증가하였고, 평균분자량도 3,830, 3,940, 4,140으로 증가한다는 결과를 확인할 수가 있었다. 그리고 동일한 수산기가 에서는 T_g가 높은 중합체에 의해 점성 및 분자량이 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 T_g 30℃ 및 40℃에서도 동일하게 나타났다.

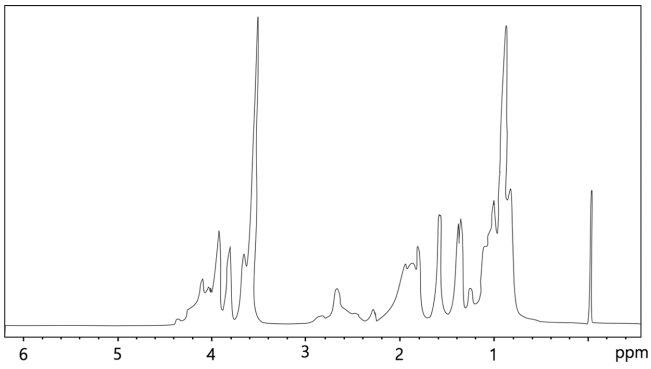

Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of synthesized ARAA-6-20.

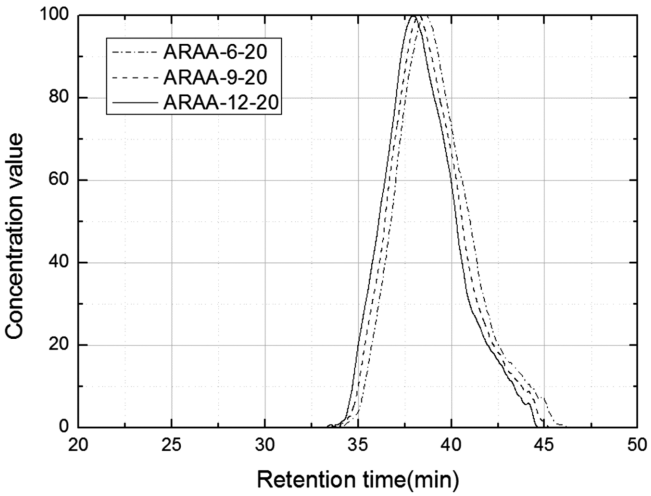

Fig. 3. Molecular weight distribution according to change of hydroxyl value at 20 °C (T_g).

이를 도식적으로 고찰하기 위하여 고정된 T_g에서 수산기가 증가에 따른 분자량분포를 Fig. 3~5에 도시하였다. Fig. 3~5는 하이솔리

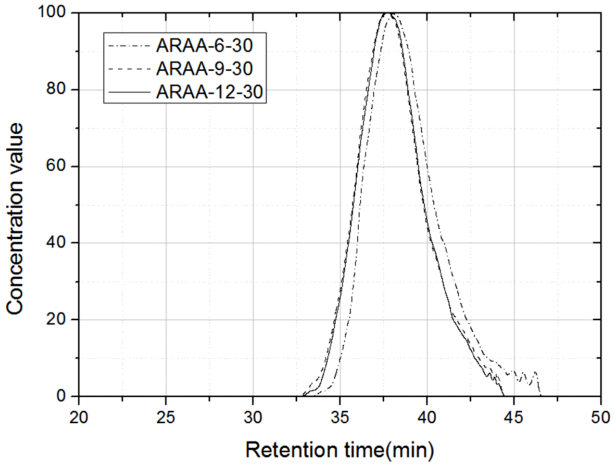

Fig. 4. Molecular weight distribution according to change of hydroxyl value at 30 °C (T_g).

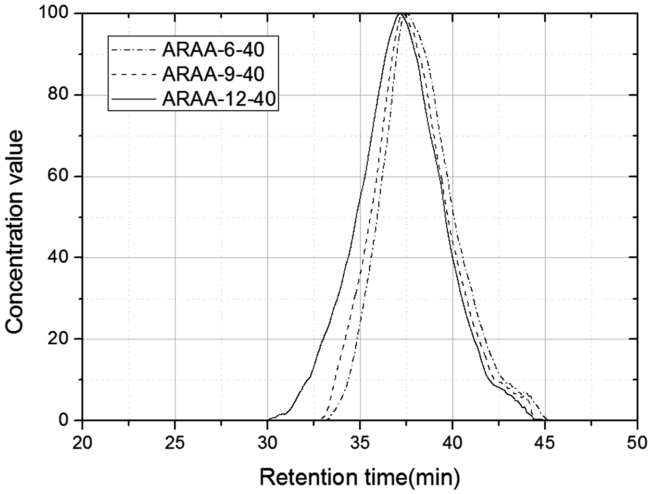

Fig. 5. Molecular weight distribution according to change of hydroxyl value at 40 °C (T_g).

드 아크릴수지의 GPC 측정에 의한 비교 용출곡선이다. Fig. 3~5에서 보는 바와 같이 동일한 T_g에서 수산기가가 증가할수록 머무름 시간(retention time)이 짧아지는 것으로 나타나 점성도와 마찬가지로 분자량이 증가하는 것을 확인할 수가 있었다.

한편, 아크릴수지의 T_g, 점성도 및 분자량은 서로 불가분의 관계를 이루고 있어 아크릴계 하이솔리드 도료를 개발하는 데 이들은 중요한 인자들이다. 일반적으로 하이솔리드 도료용 적정점성도 범위는 2,000~6,000 cPs 정도로 알려져 있다[22]. Table 1에서 수산기가 120인 ARAA-12-20의 경우가 수산기가 60과 90인 ARAA-6-20, ARAA-9-20과 비교하여 일반적인 하이솔리드 도료의 적정점성도 범위를 벗어나 높은 점성도를 나타내고 있는데, 이는 수산기의 회합의 결과로 해석되며 수산기의 함유량에 따른 점성도를 낮추기 위해서는 가급적 수산기가를 낮게 유지하면서 점성도에 영향을 덜 미치는 관능성분이 도입되어야할 것으로 판단되었다.

3-3. 유리전이온도와 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 관계

Table 1에 나타낸 수산기가가 120으로 일정할 때의 아크릴수지 ARAA-12-20, ARAA-12-30, ARAA-12-40에 대해서 반응온도를

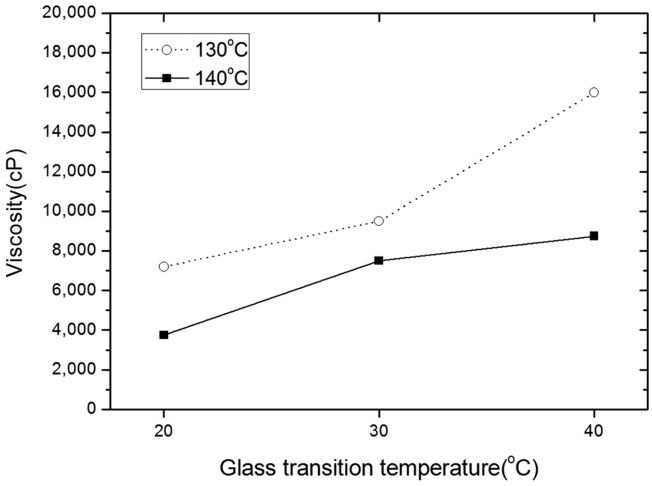

Fig. 6. Change of viscosity according to T_g change on constant reaction temperature.

각각 130 °C, 140 °C로 조절하여 합성을 진행하고 T_g를 변화시켜가며 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 변화를 고찰하였다. 여기서 140 °C에서의 합성내용은 130 °C와 동일하여 Table 1에 실험데이터로 나타내지 않았으나 일정한 반응온도에서 T_g에 따른 점성도변화를 고찰하기 위하여 130 °C에서의 실험데이터와 함께 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 반응온도가 140 °C로 높은 경우가 낮은 경우보다 점성도가 낮게 나타났는데, 이것은 반응온도가 상승함에 따라 생성된 개시제 라디칼의 증가로 인한 정지반응이 용이하여 나타난 현상으로 판단된다. 130 °C 반응의 경우 T_g는 30 °C까지는 점성도 상승이 완만하였으나, T_g가 30 °C~40 °C 구간에서는 점성도의 상승폭이 급증하였는데, 이는 적은 양의 용매 중에서 T_g가 상승함에 따라 고분자의 유동성이 급격히 감소한다는 의미로 해석될 수 있었다.

3-4. 수산기가와 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 관계

반응온도와 T_g를 일정하게 유지하고 수산기가를 변화시키며 합성한 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 변화를 고찰하기 위하여 반

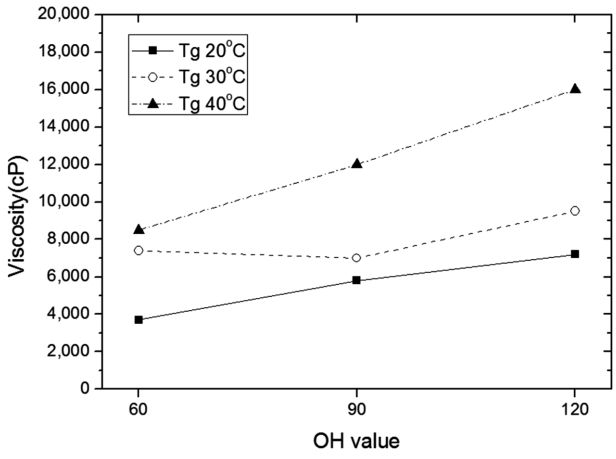

Fig. 7. The effect of viscosity according to change of OH value on constant T_g.

응온도 130 ºC에서 T_g를 20, 30, 40 ºC로 변화시키면서 수산기가를 고형분 기준으로 60, 90, 120으로 변화시켜 합성한 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 변화를 Fig. 7에 표시하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 T_g와 수산기가가 증가할수록 점성도가 상승한 결과로 나타났으나 그 증가폭을 보면 수산기가 120에서는 T_g가 30 ºC까지는 점성도 상승폭이 완만하였으나 30 ºC 이후 구간에서는 점성도가 급격하게 증가한 결과로 나타났다.

3-5. 아크릴 우레탄 도료의 물성

본 연구에서 합성한 수산기 함유 하이솔리드 아크릴수지를 주성분으로 하는 아크릴 우레탄 도료를 제조하여 도료의 물성에 대하여 고찰하였다. 이를 위하여 본 연구에서 합성한 각각의 9종류 하이솔리드 아크릴수지에 도료용매, 경화촉매, 소포제 등을 최적으로 배합하고, 경화제는 블록 이소시아네이트를 사용한 배합표를 Table 3에 나타내었다. Table 3과 같이 이소시아네이트와 수산기의 당량비(NCO/OH)를 1.2/1로 하고 불휘발분을 55 wt%로 아크릴 우레탄 투명 도료를 제조하였다.

제조된 아크릴 우레탄 투명 도료의 도막물성을 확인하기 위하여 합성한 수산기 함유 하이솔리드 아크릴수지(ARAA류)에 블록이소시아네이트를 가열 경화 반응시켜 코일 코팅용 도료로서의 적용 가능성을 타진하기 위하여 Table 3의 각각의 투명 도료에 대하여 각종 물성을 측정하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 도막물성은 T_g의 상승 및 수산기가의 상승에 따라 도막경도 및 내용매성이 조금씩 증가되었다. 이와 반대로 도막의 굴곡성은 상대적으로 나빠지는 것을 알 수 있었다. 도료의 점성도는 작업성에 관계되는 중요한 물성으로 작업성에 적합한 도료의 표준점성도는 Zahn cup (#2) 측정으로 100초 이하인데, 제조한 도료의 점성도는 70~90초의 양호한 결과를 나타내었다. 상도용 도료의 고외관 품질 화에 영향을 미치는 것은 광택과 평활성이다. 따라서 고 외관을 얻기 위해서는 고광택이 요구되는데, 본 실험에서의 도료들은 60° 경면광택도가 100 이상으로 양호한 결과를 나타내었다. 접착성은 수산기 함량이 낮고, T_g가 낮은 ARAA-6-20과 ARAA-6-30에서 다소 불량한 결과를 나타내었다. 도막의 경도는 F~2H로 양호한 결과를 나타내었으며, ARAA-9-40, ARAA-12-30 및 ARAA-12-40에서 도막경도가 2H로 약간 높게 나타났으며, 굴곡성과 내충격성 시험에서 미세 크랙이 발생하였다.

결과적으로, 도막경도가 H인 ARAA-6-40, ARAA-9-20, ARAA-9-30 및 ARAA-12-20은 코일코팅용 상도 도료로서의 60° 경면광택도, 접착성, 내용매성, 굴곡성 및 내충격성시험에서 모두 우수한 결과를 나타내어 아크릴 우레탄 투명 도료가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었고, 이러한 성능을 발휘할 수 있는 2액형 기능성 도료가 가질 수 없는 환경친화형 도료로 제조될 수 있다는 결과를 얻었다.

4. 결 론

높은 고형분의 하이솔리드 도료를 제조하고자 먼저 모체 수지인 고형분이 75%인 아크릴수지(ARAA)를 합성한 후, 이를 경화제인 Blocked isocyanate (Desmodur BL-3175)와 NCO/OH의 당량비를 1.2/1로 하여 하이솔리드 아크릴 우레탄 투명 도료를 제조하였다. 제조한 도료로 도막의 물성시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 아크릴 공중합체의 T_g를 20, 30, 40 ºC로, 수산기가를 60, 90, 120으로 각각 변화시켜 합성한 하이솔리드 아크릴수지의 점성도 변화를 고찰한 결과, 반응온도가 높을수록 점성도가 감소되었으며,

Table 3. Preparation of clear acrylic urethane coatings

Materials	ARAA-6-20/30/40 (g)	ARAA-9-20/30/40 (g)	ARAA-12-20/30/40 (g)
Acrylic resin containing acetoacetoxy group	493.8	424.4	368.2
Desmodur BL-3175	239.6	308.88	365.10
DOWANOL PMA	100.0	100.0	100.0
Kocosol #100	50.0	50.0	50.0
DBE	114.7	114.7	114.7
di-n-butyltindilaurate	1.5	1.5	1.5
BYK-066N	0.5	0.5	0.5
Total	1,000.0	1,000.0	1,000.0

*Equivalent ratio of NCO/OH = 1.2/1
*Non-volatile content of coating (%) : 55

Table 4. The physical properties of clear acrylic urethane coatings

Item	AARA-6-20	AARA-6-30	AARA-6-40	AARA-9-20	AARA-9-30	AARA-9-40	AARA-12-20	AARA-12-30	AARA-12-40
Resin viscosity (cP)	3,700	7,400	8,500	5,800	7,000	12,000	7,200	9,500	16,000
Coating viscosity (sec) (55%, Zahn cup #2)	70	82	84	76	79	87	81	85	90
Pencil hardness	F	F	H	H	H	2H	H	2H	2H
60° Specular gloss	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Crosshatch adhesion	1	1	0	0	0	0	0	0	0
MEK Rubs	50	55	70	75	74	90	68	95	98
Flexibility (25 °C 2T-Bend)	good	good	good	good	good	poor	good	poor	poor
Impact resistance (1/2"*500g*50 cm)	good	good	good	good	good	poor	good	poor	poor

수산기가와 T_g가 높을수록 점성도가 증가되었다. 그리고 동일한 수산기 함량일 때, T_g가 30 ºC 이하에서는 점성도 증가의 폭이 적어 하이솔리드화를 위해서는 T_g를 30 ºC 이하로 합성하는 것이 바람직하였다.

(2) 합성한 하이솔리드 아크릴수지의 수평균분자량은 3,800~5,600 분자량분포도는 1.4~1.8로 나타났다. 제조한 도료의 점성도는 90초 이하로 도장작업성이 양호한 것으로 나타났다.

(3) 제조한 9종 도료의 광택과 도막경도가 전반적으로 우수하였고, 접착성은 수산기 함량이 낮고, T_g가 낮은 ARAA-6-20과 ARAA-6-30에서 다소 불량한 결과를 나타내었고, 내용매성은 대체적으로 양호한 결과를 나타내었다. 또한 굴곡성과 내충격성은 수산기가가 낮고 T_g가 낮을수록 양호한 결과를 나타내었으며, ARAA-9-40, ARAA-12-30 및 ARAA-12-40에서 도막경도가 2H로 약간 높게 나타나 미세 크랙이 발생하였다.

(4) 결과적으로, 도막 경도가 H인 ARAA-6-40, ARAA-9-20, ARAA-9-30 및 ARAA-12-20은 코일코팅용 상도 도료로서의 60°경면광택도, 접착성, 내용매성, 굴곡성 및 내충격성시험에서 모두 우수한 결과를 나타내어 아크릴 우레탄 투명 도료가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었고, 이러한 성능을 발휘할 수 있는 2액형 기능성도료가 가질 수 없는 환경친화형 도료로 제조될 수 있다는 결과를 얻었다.

감 사

이 논문은 2017년도 광운대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. Kim, J. Y., Yoon, S. M, Park, K., Yoon, S. K., Kil, I. S., Park, H. J. and Rhee, Y. W., "Investigation on Desorption Characteristics of VOCs Adsorbed on Used Activated Carbons Collected From Painting Process," *Korean Chem. Eng. Res*., **48**(6), 752-756(2010).
2. Moon, C. J. and Lee, J. H., "Use of Curdlan as Environmental Friendly Paint Additive," *Korean Chem. Eng. Res*., **41**(5), 675-678(2003).
3. Lee, H. J., Jang, S. H., Chang, S. M. and Kim, J. M., "Study on Polymerization Condition of Water-based Acrylic Adhesion," *Korean Chem. Eng. Res*., **48**(5), 609-614(2010).
4. Mahli, D. M., Steffenhagen, M. J., and Glass, J. E., "Spray Applications: Part V. Influence of High Solid Compositions on Coatings Sprayability," *J. Coat. Technol. Res.*, **5**(1), 33-43(2008).
5. Thometzek, P., Freudenberg, U., Meier-Westhues, U. and Yonek, K., "Weather-stable Low-gloss Powder Coatings," *J. Coat. Technol.*, **72**(906), 75-79(2000).
6. Zhang, F., Zhu, H., Yang, W., Wu, Z., Qi, H., He, H., Fan, Z. and Shao, J., "Al_2O_3/SiO_2 Films Prepared by Electronbeam Evaporation as UV Antireflection Coatings on 4H-SiC," *Appl. Surf. Sci.*, **254**(10), 3045-3048(2008).
7. Roux, M., Delome, T., Laigle, Y., Chave, T. and Vial, F., "Waterborne Coatings in the Furniture Industry: Meeting Demands for Appearance and Performance," *Surf. Coat., Int.*, **90**(8), 365-372(2007).
8. Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G., Lee, W. I. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Solutions from Different Types of Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res*., **50**(3), 410-416(2012).
9. Fedrizzi, L., Deflorian, F., Boni, G., and Bonora, P., "EIS Study of Environmentally Friendly Coil Coating Performances," *Prog. Org. Coat.*, **29**(1-4), 89-96(1996).
10. Petit, H., Henry, N., Krebs, A., Uytterhoven, G. and Jong, F., "Ambient Cure High Solids Acrylic Resins for Automotive Refinish Clear Coat Applications," *Prog. Org. Coat.*, **43**(1-3), 41-49(2001).
11. Olsen, J. H., "Water-borne High-solids Exterior Wood Coatings," *Surf. Coat. Int.*, **88**(A8), 317-322(2005).
12. Lange, J., Hult, A. and Manson, J. A., "Development of Properties During Cure of Epoxy and Acrylate Coating Materials," *ACS symposium series*, **648**, 200-209(1996).
13. Rector, F. D., Blount, W. W. and Leonard, D. R., "Applications for Acetoacetyl Chemistry in Thermoset Coatings," *J. Coat. Technol.*, **61**(771), 31-37(1989).
14. Carretti, E. and Dei, L., "Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest," *Prog. Org. Coat.*, **49**(3), 282-289(2004).
15. Slinckx, M., Henry N., Kerbs, A. and Uytterhoeven, G., "High-solids Automotive Coatings," *Prog. Org. Coat.*, **38**(3), 163-173(2000).
16. Diakoumakos, C. D., Qi, X., Jones, F. N. and Baghdachi, J., "Synthesis of Acrylic Resins for High-solids Coatings By Solution and Separation Polymerization," *J. Coat. Technol.*, **72**(908), 61-70(2000).
17. Kubo, A., "High-solid Paint Formation by Lowering Molecular Weight Distribution of Resins in Coating Materials," *Toso Kogaku*, **38**(8), 284-288(2003).
18. Kim, D. W., Hwang, K. H., Jung, C. H., Wu, J. P. and Park, H. S., "The Preparation and Characteristics of High Solids Acrylic/Polyisocyanate Coatings," *Polym. Korea*, **24**(4), 520-528(2000).
19. Kim, M. J., Min, K. B., Kim, S. H., Yoon, J. W., Kwak, S. J., Lee, J. H. and Oh, S. K., "The Effect of Water Resistance in the Primary Coating by Silane Coupling Agents and Amine Synergists," *Proc. SPIE*, **7135**(2), (2008).
20. Oldering, P. K. T. and Hayward, G., *Resins for surface coatings*, Volume II, SITA Technology, London(1987).
21. Pouchert, C. J. and Behnke, J., *The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT-NMR Spectra*, Aldrich Chemical, Milwaukee(1993).
22. Jung, C. H., Jo, H. J., Shim, I. W., Park, H. S., Kim, S. J. and Kim, S. K., "Physical Properties of High-solid Coatings with 80% Solid Contents Acrylic Resins Containing Caprolactone Group and HMDI-trimer," *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **23**(2), 110-114(2006).